

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**

## ⑫ 公開特許公報(A)

昭64-57568

⑬ Int. Cl.<sup>4</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 昭和64年(1989)3月3日

H 01 M 10/24  
2/16  
4/38  
10/308424-5H  
P-6435-5H  
7239-5H  
8424-5H

審査請求 未請求 発明の数 1 (全5頁)

⑮ 発明の名称 ニッケル・水素蓄電池

⑯ 特 願 昭62-212089

⑰ 出 願 昭62(1987)8月26日

⑱ 発 明 者 生 駒 宗 久 大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器産業株式会社内  
 ⑲ 発 明 者 川 野 博 志 大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器産業株式会社内  
 ⑲ 発 明 者 松 本 功 大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器産業株式会社内  
 ⑲ 発 明 者 柳 原 伸 行 大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器産業株式会社内  
 ⑳ 出 願 人 松下電器産業株式会社 大阪府門真市大字門真1006番地  
 ㉑ 代 理 人 弁理士 中尾 敏男 外1名

## 明 細 書

## 1、発明の名称

ニッケル・水素蓄電池

## 2、特許請求の範囲

- (1)  $\text{CaCu}_5$  型の結晶構造を有し、少なくともMnを含有する水素吸蔵合金粉末を用いた負極と、ポリオレフィン系樹脂の単量体数25~250に、一つのスルホン基もしくはそのアルカリ塩の基を有するスルホン化ポリオレフィン樹脂製のセパレータを介して、ニッケル正極を対向させて構成したことを特徴とするニッケル・水素蓄電池。
- (2) セパレータの多孔度が70~40%であることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載のニッケル・水素蓄電池。
- (3) Mnを含有する $\text{CaCu}_5$ 型の水素吸蔵合金が一般式 $\text{LnNi}_x\text{Y}_z\text{Mn}_y\text{M}_z$ (但し、 $x=4.7\sim 5.3$ ,  $z=0.2\sim 1.2$ , Lnは希土類元素の混合物、MはAl, Co, Cuのうちの1種以上)で示され、Niと置換するMnの置換原子数Yが0.2~0.8であることを特徴とする特許請求の範囲第1項記

載のニッケル・水素蓄電池。

## 3、発明の詳細な説明

産業上の利用分野

本発明は、ニッケル・水素蓄電池の自己放電の改良に関するものである。

従来の技術

ニッケル・水素蓄電池は、負極に活物質である多量の水素を電気化学的に吸蔵・放出(充電・放電)が可能な水素吸蔵合金と、これとセパレータを介して対向したニッケル正極とで構成され、ニッケル・カドミウム蓄電池に比べて高エネルギー密度のアルカリ二次電池として期待されている。従来、この種のニッケル・水素蓄電池用のセパレータには、アルカリ二次電池には一般的なポリアミドの不織布や界面活性剤を添加したポリプロピレンの不織布が用いられている。また、従来、負極の水素吸蔵合金粉末には寿命特性、酸素ガスイオン化能を考慮して $\text{CaCu}_5$ 型の結晶構造を有する $\text{LaNi}_5$ 系、 $\text{LaNi}_5$ 系(Lnは希土類元素の混合物)の合金が用いられており、数多くの提案

がなされている。

#### 発明が解決しようとする問題点

このような従来の構成では、充電状態で、高温(45℃以上)で保存放置した場合、ニッケル・カドミウム蓄電池に比べて自己放電量が非常に大きいことがわかった。前述のように、アルカリ二次電池用のセパレータとして一般的なポリアミドの不織布は、親水性や吸液性に優れているが、ニッケル・水素蓄電池に用いた場合、45℃で1ヶ月充電状態で保存すると、残存容量は0mAhであり、100%自己放電する問題点がある。

また、親水性を与えるために界面活性剤を添加したポリプロピレン性の不織布をこの電池系のセパレータに用いた場合、短期間(1~2週間)の保存では、自己放電は若干改善される。しかし、1ヶ月保存した場合はポリアミドのセパレータと同様に自己放電量が非常に大きいという問題がある。これは、ポリアミドあるいはセパレータ中に含有される界面活性剤が、高温で保存中に分解して電解液中に不純物として生成されることに起因

する。この不純物が正負極の酸化還元反応に関し、自己放電速度を速めることとなる。したがって、高温のアルカリ電解液中で安定であり、親水性を有するセパレータを用いる必要がある。

また、ニッケル・水素蓄電池がニッケル・カドミウム蓄電池に比べて自己放電が大きい他の原因は、水素吸蔵合金負極はカドミウム負極に比べ還元力が大きく、前述した電解液中の不純物の還元速度を速めることによる。したがって、負極に用いる水素吸蔵合金の還元力を低下させる必要がある。

本発明はこのような問題点を解決するもので、広い温度範囲のアルカリ電解液中で安定な親水性を有するセパレータを用い、しかも還元力を低下させた水素吸蔵合金粉末を負極に採用することにより、自己放電特性に優れたニッケル・水素蓄電池を提供することを目的とするものである。

#### 問題点を解決するための手段

この問題点を解決するために本発明は、 $\text{CaCu}_5$ 型の結晶構造を有し、少なくともMnを含有する

水素吸蔵合金を用いた負極と、ポリオレフィン系樹脂の単量体数25~250に、一つのスルホン基もしくはそのアルカリ塩の基を有するスルホン化ポリオレフィン樹脂製のセパレータを介して、ニッケル正極を対向させることで構成したものである。

#### 作 用

この構成により、正負極の自己放電に関与するセパレータからの不純物の電解液中への生成は微量となり、さらに負極の還元能を低下させることにより、負極表面上での不純物の還元速度が減少する結果、自己放電特性に優れた電池が得られる。一般に、ポリオレフィン系樹脂は耐アルカリ性に優れているが、セパレータの特性として極めて重要な親水性に乏しい。そこで、耐アルカリ性を有するポリオレフィン系樹脂の単量体数25~250に、一つのスルホン基( $-\text{SO}_3\text{H}$ )もしくはそのアルカリ塩の基を導入することにより、親水性を付与することができる。従って、このような親水性を有し耐アルカリ性に優れたセパレータを採用

することにより自己放電を抑制することができる。さらに、 $\text{CaCu}_5$ 型の水素吸蔵合金中にMnを含有させることにより、電解液中に存在する微量の不純物イオンの還元速度が低下する。自己放電は負極での還元体の生成量に起因すると考えられ、したがって、保存中に負極表面での不純物の還元体の生成量が減少することにより、自己放電をさらに抑制することができることとなる。

#### 実 施 例

以下本発明の実施例を第1図、第2図を参照して説明する。

スルホン化ポリオレフィン系樹脂製のセパレータは、次の方法により作製した。ポリオレフィン系樹脂には、多孔度85%のポリプロピレンの不織布(日本バイリーン(株)製)を用いた。この不織布を20%の発煙硫酸中(温度30℃)に一定時間浸漬しスルホン化処理を施した。次に、不織布中の発煙硫酸を除去するために、90%、80%、30%の硫酸中に順次浸漬した後、水洗乾燥し、スルホン化ポリプロピレンのセパレータを得

た。ポリプロピレンの単量体 $\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)_n$ の

数 $n$ に対するスルホン基の量は、発煙硫酸中への浸漬時間に依存する。そこで10～90分間処理を施すことにより、 $n$ が25～250に、一つのスルホン基を導入したスルホン化ポリプロピレンのセパレータを得た。また、スルホン基の確認と定量は、IRスペクトルと発光分光分析により行った。

次に、負極は $\text{MmNi}_{3.95-x}\text{Mn}_x\text{Al}_{0.3}\text{Co}_{0.75}$ の組成の水素吸蔵合金を用いた。この合金は、市販のミッシュメタルMm（希土類の混合物、例えばCe 45 wt%, La 30 wt%, Nb 5 wt%, 他の希土類元素20 wt%）とNi, Mn, Al, Coの各試料を所定の組成に秤量し、高周波溶解炉により溶解した。合金のMnの置換量 $x$ は0～0.4とし、種々の組成の合金を作製した。次に、合金の均質性を良好にするために、真空中で1050℃で6時間熱処理を施し、これらの合金をボールミルで38  $\mu\text{m}$ 以下の粉末に粉砕し、負

極に用いる合金粉末を得た。これらの合金粉末をポリビニルアルコール1.6 wt%水溶液でペースト状にし、発泡ニッケル多孔体に充填、乾燥した。次に、この極板を比重1.30のKOH水溶液中に80℃で12時間浸漬し、熱アルカリ処理を施し、水洗乾燥後、加圧し負極とした。正極には、公知の発泡メタル式ニッケル正極を、電解液には比重1.30 KOH水溶液に $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ を40 g/l溶解したものを用い、前記の本発明のセパレータと負極により公称容量1000 mAhのAAサイズの密閉形ニッケル・水素蓄電池を構成した。なお従来例として、セパレータにはポリアミドの不織布とスルホン化処理を施していない界面活性剤を添加したポリプロピレンの不織布を用いた。下表に本実施例で用いた電池のセパレータ種と合金材料組成を示す。

電池	合金組成	セパレータ1つのスルホン基に対する単量体数 $n$
A	$\text{MmNi}_{3.55}\text{Mn}_{0.4}\text{Al}_{0.3}\text{Co}_{0.75}$	20
B	$\text{MmNi}_{3.55}\text{Mn}_{0.4}\text{Al}_{0.3}\text{Co}_{0.75}$	25
C	$\text{MmNi}_{3.55}\text{Mn}_{0.4}\text{Al}_{0.3}\text{Co}_{0.75}$	53
D	$\text{MmNi}_{3.55}\text{Mn}_{0.4}\text{Al}_{0.3}\text{Co}_{0.75}$	92
E	$\text{MmNi}_{3.55}\text{Mn}_{0.4}\text{Al}_{0.3}\text{Co}_{0.75}$	148
F	$\text{MmNi}_{3.55}\text{Mn}_{0.4}\text{Al}_{0.3}\text{Co}_{0.75}$	250
G	$\text{MmNi}_{3.95}\text{Al}_{0.3}\text{Co}_{0.75}$	92
H	$\text{MmNi}_{3.75}\text{Mn}_{0.2}\text{Al}_{0.3}\text{Co}_{0.75}$	92
I	$\text{MmNi}_{3.65}\text{Mn}_{0.3}\text{Al}_{0.3}\text{Co}_{0.75}$	92
J	$\text{MmNi}_{3.35}\text{Mn}_{0.6}\text{Al}_{0.3}\text{Co}_{0.75}$	92
K	$\text{MmNi}_{3.15}\text{Mn}_{0.8}\text{Al}_{0.3}\text{Co}_{0.75}$	92
L	$\text{MmNi}_{3.55}\text{Mn}_{0.4}\text{Al}_{0.3}\text{Co}_{0.75}$	ポリアミド (従来例)
M	$\text{MmNi}_{3.55}\text{Mn}_{0.4}\text{Al}_{0.3}\text{Co}_{0.75}$	ポリプロピレン (従来例)

自己放電特性の測定は、20℃で0.1 CmAの充電率で公称容量に対して150%充電を行った後、45℃の雰囲気中で一定期間保存した後、20℃で0.2 CmAの放電率で放電を行い放電容量を調べる方法で行った。

第1図に、A～F、LとMの電池の保存期間と容量維持率の関係を示す。容量維持率は次の式を用いて計算により求めた。

$$\text{容量維持率(\%)} = (\text{保存後の放電容量} / \text{放電容量}) \times 100$$

第1図から明らかなように、ポリアミドと界面活性剤を添加したポリプロピレンのセパレータを用いた電池L、Mは、45℃で30日間保存することにより、容量維持率は0%となり、100%自己放電する。これに対し、ポリプロピレンの単量体数20～250に、一つのスルホン基を有するセパレータを用いた電池A～Fは、非常に優れた特性を示し、45℃で30日間充電状態で保存しても55～60%の容量維持率を示した。しかし、ポリプロピレンの単量体数20に、一つのスルホン基を有するセパレータを用いて群構成した場合、

短絡が25%の確率で発生した。これは、スルホン基の導入量を多くすることにより、セパレータの強度が弱くなり、群構成時に短絡現象が発生する。ポリプロピレンの単量体数25に、一つのスルホン基を有するセパレータを用いた場合、短絡現象は生じない。また、単量体数250以上に一つのスルホン基を有するセパレータを用いた場合、親水基であるスルホン基数が非常に少なくなるため、セパレータとして非常に重要な特性である親水性に劣り、構成時の注液速度が低下する。以上のことから、自己放電特性に優れ、しかも構成時に短絡現象や注液速度に問題を生じないセパレータは、本発明のポリプロピレンの単量体数25~250に一つのスルホン基を有するセパレータを用いる必要がある。

第2図に、G~KとDの電池の保存期間と容量維持率との関係を示す。第2図から明らかなように、Mnを置換していない合金を用いた電池Gの容量維持率は、第1図のL、Mの電池よりも優れた特性を示すが、30日保存後で40%以下であ

る。しかし、Mnを置換することにより自己放電特性は改善され、Mnの置換原子数を0.2原子以上とすることにより、30日の保存で40%以上の容量維持率を示すことがわかる。また、Mnの置換原子数を0.8原子以上とすることにより、水系吸蔵合金の放電容量が200 mAh/g以下となり、正極容量規制の密閉形ニッケル・水系蓄電池が構成できないという問題が生じる。したがって、Mnの置換原子数は0.2~0.8が適切である。

なお、本実施例では多孔度65%のポリプロピレンの不織布を用いたが、70%以上の多孔度を有するスルホン化ポリプロピレンのセパレータを用いて構成した場合、その強度が弱くなり群構成時に短絡を生じる。また、40%以下のスルホン化ポリプロピレンセパレータを用いた場合は、正極から過充電時に発生する酸素ガスがセパレータを透過する速度が低下し、負極表面上での $O_2$ ガスイオン化速度が低下し、電池内圧が上昇して漏液が発生するという問題が生じる。したがって、スルホン化ポリプロピレンのセパレータの多孔度

は70~40%が適切である。また、本実施例ではポリオレフィン系の樹脂にポリプロピレンの不織布を用いたが、織布またはポリエチレン系の不織布、織布でも同様である。スルホン化処理の方法も気相反応(例えば $SO_3$ ガスによるスルホン化)や他の液相反応(例えば高濃度の熱硫酸)を用いることができる。また、スルホン基( $-SO_3H$ )の代わりに、スルホン基のアルカリ塩(例えば $-SO_3Na$ 、 $-SO_3K$ )でも同様な特性を示す。

#### 発明の効果

以上のように本発明によれば、 $CaCu_6$ 型の結晶構造を有し、少なくともMnを含有する水系吸蔵合金を用いた負極と、ポリオレフィン系樹脂の単量体数25~250に、一つのスルホン基もしくはそのアルカリ塩の基を有するスルホン化ポリオレフィン樹脂製のセパレータを介して構成することにより、自己放電特性に優れ、しかも、短絡や注液速度等の製造面の問題点が発生しないという効果が得られ、工業的価値が大きい優れたニッ

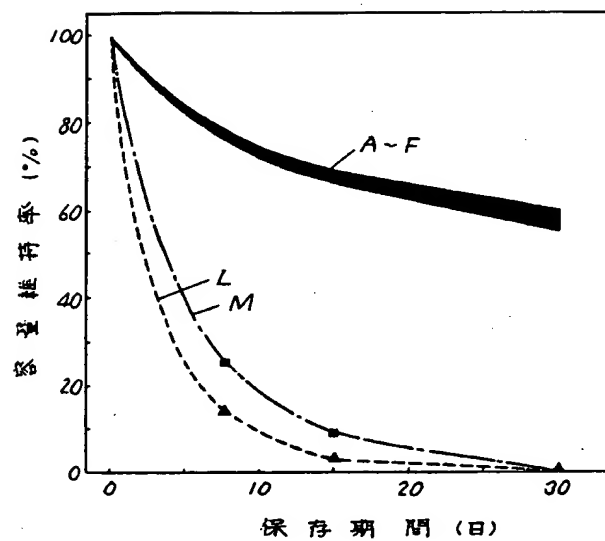
ケル・水系蓄電池を提供できる。

#### 4、図面の簡単な説明

第1図、第2図は本発明の一実施例による保存期間と容量維持率との関係を示す図である。

代理人の氏名 弁理士 中 尾 敏 男 ほか1名

第 1 図



第 2 図

